

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-092914

(43)Date of publication of application : 03.04.1990

(51)Int.Cl.

C08G 18/65  
C08J 5/00  
// C08L 75/04

(21)Application number : 63-244341

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 30.09.1988

(72)Inventor : HAYASHI SHUNICHI

## (54) MOLDED ARTICLE OF SHAPE MEMORIZING POLYURETHANE ELASTOMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title thermoplastic molded article showing rubber elasticity at  $\geq$  glass transition temperature of about room temperature, capable of being molded by melt molding such as injection molding by polymerizing a bifunctional diisocyanate with a bifunctional polyol and a bifunctional chain extender in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) A bifunctional diisocyanate (e.g., 2,4-toluene diisocyanate) is copolymerized with (B) a bifunctional polyol (e.g., polypropylene glycol) and (C) a bifunctional chain extender containing active hydrogen (e.g. ethylene glycol) the molar ratio of the component A:B:C of (2-1):1:(1-0.1) by prepolymer method to give the aimed molded article containing equal amounts of [NCO] and [OH] at the ends,  $-50-60^{\circ}$  C glass transition temperature and 3-50% crystallinity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-92914

⑤Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)4月3日  
 C 08 G 18/65 NES 7602-4 J  
 C 08 J 5/00 CFF 7310-4 F  
 // C 08 L 75/04 7602-4 J  
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体

⑮特 願 昭63-244341

⑯出 願 昭63(1988)9月30日

⑰発 明 者 林 俊 一 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内

⑱出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑲代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤を原料とし、モル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00-1.10：1.00：1.00-0.10と配合してプレポリマー法により重合したポリウレタンエラストマーであって、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、-50-60℃の範囲のガラス転移点及び3-50重量%の結晶化度を有することを特徴とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体。

(2) ガラス転移点より10℃低い温度における弾性率に対する10℃高い温度における引張弾性率の比の値が、50-250であることを特徴とする請求項(1)記載の形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、熱可塑性を有する形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体に関する。

## (従来の技術)

一般に、ポリウレタンエラストマーは、極低温にガラス転移点を設定して、低温時においても通常の天然ゴムや合成ゴムのような低弾性率を有するものか、約100-110℃という極高温にガラス転移点を設定して、高温時においても高弾性率、耐摩耗性等の特性を生かした人工木材、等に利用されてきた。

本発明者等は、先に形状記憶ポリウレタンエラストマーを提案した(特開昭61-293214号公報)。形状記憶ポリマー成形体とは、成形温度未満の温度で変形を与え、そのままガラス転移点以下まで冷却して変形を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱して、再び元の形状に復帰させるもので、温度操作により変形形状と元の成形形状を使い分けることのできるポリマー成形体である。上記の形状記

憶ポリウレタンエラストマーとしては、イソフォロン系イソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤としてトリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクトを配合したもの、及び、2,4-トリレンジイソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを配合したものの、2種のポリウレタンエラストマーが記載されている。これらのポリウレタンエラストマーは、ガラス転移点以上でゴム弾性を発現させるために、いずれも末端に余剰の[NCO]を多量に保有させ、前者の配合においては更に3官能の鎖延長剤を用いることにより、積極的に分子間を架橋させている。

(発明が解決しようとする課題)

上記のポリウレタンエラストマーは、このように分子間架橋が進んでいるために熱硬化性ポリマーとなり、その加工性の自由度が極めて小さくなる。具体的には、射出成形、押出成形、吹き込み成形等の成形法を適用することが、極めて困難であった。

である。

(作用)

従来の形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体が、ガラス転移点以上でゴム弾性を発現するために、ポリマーの末端に余剰の[NCO]を多量に保有させ、末端[NCO]とウレタン結合部とを反応させて分子間架橋を積極的に進行させ、剛直なアロファネート結合を形成するのに対して、本発明では、2官能のイソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤を用い、一定の原料配合を行い、特に、ポリマーの末端に余剰の[NCO]を保有させず、また、所定の結晶化度を付与することにより、室温前後でガラス転移点を有し、該ガラス転移点前後で一定の弾性率比を示し、かつ、熱可塑性の鎖状ポリマーである形状記憶ポリウレタンエラストマーを得ることができるのである。かかるポリウレタンエラストマーは、分子間架橋を抑制する代わりに部分結晶を保持することにより、鎖状高分子で熱可塑性ポリマーではあるが、ガラス転移点以上でゴム弾性を

本発明は、熱可塑性を有し、室温前後のガラス転移点以上でゴム弾性を保持し、射出成形、押出成形等の溶融成形を可能とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(1)2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤を原料とし、モル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00~1.10:1.00:1.00~0.10、好ましくは、1.80~1.20:1.00:0.80~0.20と配合してプレポリマー法により重合したポリウレタンエラストマーであって、-50~60℃の範囲のガラス転移点及び3~50重量%の結晶化度を有することを特徴とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体、及び、(2)ガラス転移点より10℃低い温度における弾性率に対する10℃高い温度における引張弾性率の比の値が、50~250であることを特徴とする上記(1)記載の形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体

保持し、かつ、ガラス転移点前後で成形体を変形形状と成形形状の間を移行させることのできる形状記憶性を有するものである。このように、熱可塑性を有するこのポリウレタンエラストマーは、射出成形、押出成形等の溶融成形が可能となり、種々の形状の製品を容易に形成することができるようになった。

ここで、結晶化度は3~50重量%の範囲にあることが好ましい。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなり、ガラス転移点前後±10℃での弾性率の比が小さくなる。

本発明で使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で $\text{OCH-R-NCO}$ と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具

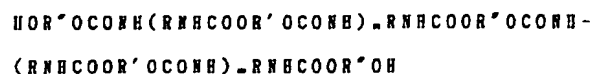
体的には、2,4-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボイミド変成の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオール例としては、一般式で  $\text{OH-R'-OH}$  と表記することができ、 $\text{R}'$  にはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で  $\text{OH-R''-OH}$  と表記することができ、 $\text{R}''$  には  $(\text{CH}_2)_n$  基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、

エチレングリコール、1,4-ブタングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマーは、一般式で次のように表記することができる。



$$n=1\sim 16, m=0\sim 16.$$

#### (実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤を下表の配合で添加して、形状記憶性を有するポリウレタンエラストマーを得た。

このポリウレタンエラストマーの基本的物性は下表の通りである。

第 1 表

		分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174	1.5			1.5					
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250				1.5			1.5	1.5	1.5
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290					1.5				
		同上	303		1.5	1.5						
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168						1.5			
		ポリプロピレングリコール	400									
		同上	700			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		同上	1000		0.88							
		1,4-ブタングリコールアジペート	600									
		同上	1000									
鎖延長剤		同上	2000									
		ポリテトラメチレングリコール	650									
		同上	850									
		同上	1000									
		ポリエチレングリコール	600									
		ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800	1.0								
		エチレングリコール	62							0.51		
		1,4-ブタングリコール	90	0.51							0.51	
		ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン	198									
		ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327									
物性測定値		同上	360		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51		
		ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	360									0.51
	測定値	$T_g$ (°C)	24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12
		$E/E'$	170	73	69	23	129	133	20	117	128	97
結 晶 化 度 (wt%)				20	20	30			25			

第 1 表 つづき

		分子量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174											
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8	1.35	1.35	1.35	1.35		
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290											
		同 上	303											
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168											
	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400											
		同 上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0					
		同 上	1000							1.0				
		1,4-ブタングリコールアジベート	600								1.0			
		同 上	1000									1.0		
		同 上	2000										1.0	
		ポリテトラメチレングリコール	650											
		同 上	850											
		同 上	1000											
		ポリエチレングリコール	600			1.0								
		ビスフェノール-A+アロピレンオキサイド	800											
		エチレングリコール	62											
		鎖延長剤	1,4-ブタングリコール	90										
			ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノ	198		0.51								
			ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327	0.51			0.21	0.81	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
同 上	360													
		ビスフェノール-A+アロピレンオキサイド	360											
物性	測定値	T <sub>g</sub> (℃)		16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45	
		E/E'		111	49	12	105	53	37	81	100	29	30	
		結 晶 化 度 (wt%)			20	30		20	25			25	25	

第 1 表 つづき

原料およびモル配合比	分子量	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174							1.5	1.4	1.2
	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.35	1.35	1.35	1.5	1.5	1.35			
	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (カルボイミド変性)	290									
	同 上	303									
	ヘキサメチレンジイソシアネート	168									
	ポリプロピレングリコール	400					1.0				
	同 上	700				1.0	1.0				
	同 上	1000									
	1,4-ブタングリコールアジベート	600									
	同 上	1000									
ポリオール	同 上	2000									
	ポリテトラメチレングリコール	650	1.0								
	同 上	850		1.0							
	同 上	1000			1.0						
	ポリエチレングリコール	600									
	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	800						1.0	1.0	1.0	1.0
	エチレングリコール	62									
	1,4-ブタングリコール	90									
	ビス(2-ヒドロキシエチル) ハイドロキノ	198						0.51	0.41	0.31	0.21
	ビスフェノール-A+エチレンオキサイド	327	0.36	0.36	0.36	0.43	0.35	0.36			
鎖延長剤	同 上	360									
	ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド	360									
	同 上	360									
物性測定値	T <sub>g</sub> (°C)		-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19
	E/E'		33	18	40	33	100	126	140	125	108
	結 晶 化 度 (wt%)		25	25		25	15	15	10	15	15

第 1 表 つづき

		分子重	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-ートルエンジイソシアネート	174		1.5							
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.59	1.68	1.3	1.7	1.59	1.68	1.5	1.5	1.81
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (カルボイミド変性)	290									
		同 上	303									
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168									
	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400									
		同 上	700	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
		同 上	1000									
		1,4-ブタングリコールアジベート	600									
		同 上	1000									
		同 上	2000									
		ポリテトラメチレングリコール	650									
		同 上	850									
		同 上	1000									
		ポリエチレングリコール	600									
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	800		1.0					1.0	1.0	1.0
		エチレングリコール	62			0.31	0.71	0.51	0.51			
		1,4-ブタングリコール	90							0.51		
	硬化剤	ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン	198		0.51						0.51	0.81
		ビスフェノール-A+エチレンオキシド	327									
		同 上	360	0.51	0.51							
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	360									
物性測定値	T <sub>g</sub> (°C)		10	11	22	2	15	11	12	35	40	48
	E/E'		126	126	107	83	122	100	135	124	138	152
	結 晶 化 度 (wt%)		15	20	15	20	15	15	10	10	5	5

表中のT<sub>g</sub>はガラス転移点(°C)を、E/E'は(ガラス転移点より10℃低い温度における引張弾性率)/(ガラス転移点より10℃高い温度における引張弾性率)を示す。また、結晶化度(重量%)はX線回折法により測定した。

次に、バラの花を上表の例39(ガラス転移点=40℃)のポリウレタンエラストマーを用い、花びらの一枚を長さ3cm、幅1.5cmで厚さ3mmの大きさで開いた状態で茎に取り付けた。次いで、ドライヤーで約50℃に加熱し、花びらを湾曲させて蕾の状態に保ちながら室温に戻すと、そのまま固定された。この蕾に対してドライヤーで約50℃の熱風を送ると、約10秒で元の開いた状態に戻った。

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、形状記憶機能を有するとともに、ガラス転移点以上でゴム弾性を示し、かつ、室温付近にガラス転移点を有する熱可塑性の形状記憶ポリウレタンエラストマーを得ることができ、このポリ

ウレタンエラストマーを用いた成形体は、射出成形、押出成形、吹き込み成形等の溶融成形が可能となり、成形体の形状に制約されることなく自由に製作することができるようになった。

代理人(弁理士) 内 田 明  
代理人(弁理士) 萩 原 亮一  
代理人(弁理士) 安 西 篤 夫  
代理人(弁理士) 平 石 利 子